

SPECTROSCOPIE RMN

1-Introduction

La spectrométrie de R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Nous n'étudierons que la R.M.N. du proton donc du noyau ^1H .

2-Principe

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire. Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique (son moment magnétique nucléaire) peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur,
- l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

3- Moment magnétique:

Un noyau de moment cinétique intrinsèque non nul I , possède un moment magnétique nucléaire qui est représentable par un vecteur μ colinéaire à I . On traduit cela par la relation : $\mu = \gamma \cdot I$

γ est appelée *constante gyromagnétique*. Pour le proton cette constante égale: $2.67 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4- Spin nucléaire

Le spin nucléaire est une grandeur physique caractéristique d'un noyau qui permet de décrire ses propriétés magnétiques. Un noyau est observable par R.M.N. s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul... Le noyau de l'atome d'hydrogène est constitué d'un seul proton. Son spin I (dit spin nucléaire) est égal à celui du proton, $I = 1/2$ ce qui correspond à deux valeurs du nombre magnétique de spin $m_s = \pm 1/2$. Pour des atomes plus lourds que l'hydrogène, le spin nucléaire I peut avoir une valeur multiple de $1/2$ ou peut être nul (cas des noyaux pour lesquels A et Z sont pairs). Soit Z le numéro atomique (le nombre de protons ou d'électrons), N le nombre de neutrons, $A = Z + N$ le nombre de masse et I le spin nucléaire.

A impair	I est un demi entier	$I = 1/2$ $^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ $I = 3/2$ $^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$ $I = 5/2$ $^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
A pair et Z impair	I est un entier	$I = 1$ $^2\text{H}, ^{14}\text{N}$ $I = 3$ ^{10}B
A pair et Z pair	I est nul	$I = 0$ $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

5- Les états quantiques magnétiques de spin :

Pour une particule ou un noyau placé dans un champ magnétique, les états de spin sont quantifiés, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent prendre qu'un nombre précis de valeurs qui sont définies par un nombre quantique magnétique de spin m_s .

Les valeurs possibles du nombre quantique magnétique de spin d'une particule ou d'un noyau de spin égal à I sont

$$m_s = -I, -I+1, \dots, 0, \dots, I-1, I.$$

Le nombre d'états stationnaires distincts est donc égal à $2 \cdot I + 1$.

Pour un noyau dépourvu de spin, donc $I=0$, tels que ^{12}C et ^{16}O , il n'y a qu'un seul état stationnaire possible. Dans ce cas, la R.M.N. n'est pas applicable.

Pour les particules et noyaux de spin $I=1/2$, tels que l'électron, le proton ^1H , les noyaux ^{13}C , ^{19}F ou ^{31}P , il y a deux états stationnaires possibles qui correspondent aux deux valeurs du nombre quantique magnétique de spin $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$. C'est la situation idéale pour l'étude en R.M.N.

Pour les noyaux de spin $I=1$, tels que celui du deutérium ^2H ou le lithium ^6Li , les valeurs possibles de m_s sont $-1, 0$ et $+1$. Il y a donc trois états stationnaires distincts. Et ainsi de suite...

Ainsi, pour les deux noyaux fondamentaux de la chimie organique, ^{12}C , ^{16}O , faute de spin nucléaire ($I=0$), nous ne pourrions observer de phénomène de RMN. Ces deux atomes ont cependant des isotopes naturels ayant un spin nucléaire non nul

- le ^{13}C de spin $1/2$ est peu abondant dans la nature mais il offre des signaux RMN de qualité comparable à ceux de la RMN du proton ^1H ,
- le ^{17}O de spin $5/2$ moins abondant que le ^{13}C dont l'observation conduit à des raies spectrales très larges et peu exploitables.

6- Blindage des noyaux

Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne.

- Ce champ peut s'ajouter au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage
- Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage.

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons p ou d'électrons libres.

Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents.

7- Déplacement chimique ou glissement chimique

Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton on doit utiliser une référence.

On utilise le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que l'on introduit en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages :

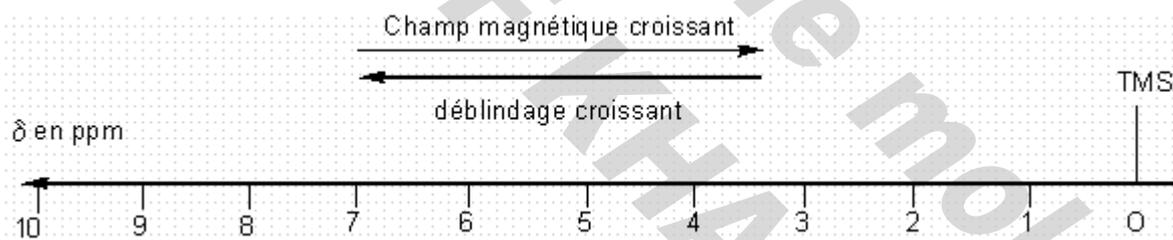
- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
- Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.
- Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.
- Il présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon.
- Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon.

Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure.

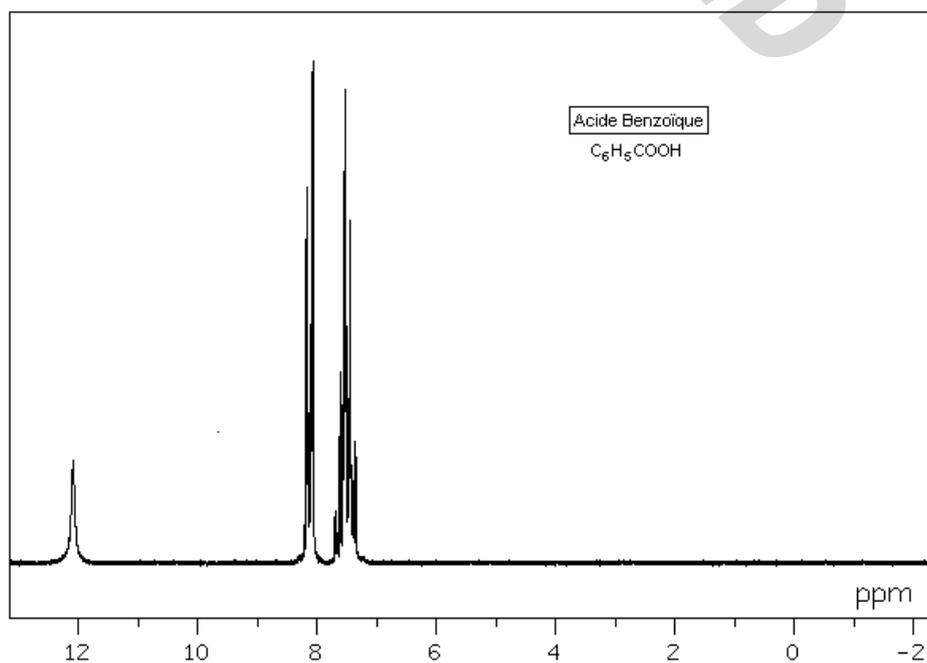
Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée en unité de champ magnétique ou en Hertz.

Pour éviter des problèmes d'unités, on définit une grandeur sans unité, elle aussi appelée : déplacement chimique δ . δ s'exprime en ppm (parties par million).

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
-CH-C	0,8 à 1	-CH-X	2,5 à 4
-CH-C-C-X	0,8 à 1,2	-CH-O-C=O	3,7 à 4,8
-CH-C=C-	1,6 à 2,2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	4,5 à 5,3
-CH-C-X	1 à 1,8	Ar-H	6 à 8
-CH-C-CN	2 à 3	R-NH-	1 à 5
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---N} \\ \quad \end{array}$	2,1 à 3	R-OH	1 à 6
$\text{HC}\equiv\text{C---}$	2,3 à 3,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	5,5 à 8,5
-CH-C=O	2 à 2,7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H-C} \\ \\ \text{N} \end{array}$	8
-CH-Ar	2,3 à 3	R-CHO	9,5 à 9,9
-CH-O	3 à 4	R-COOH	10 à 13
-CH-O-Ar	3,7 à 4,3		



8- Utilisation d'un spectre



9-Méthode d'interprétation d'un spectre

La suite chronologique des informations à exploiter est :

- le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents ; (en utilisant une table de données) ;
- la courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.) ;
- la forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de (n+1) pics, appelé multiplet (singulet : 1 pic; doublet : 2 pics; triplet : 3 pics; quadruplet : 4 pics; quintuplet : 5 pics....)).

Remarques :

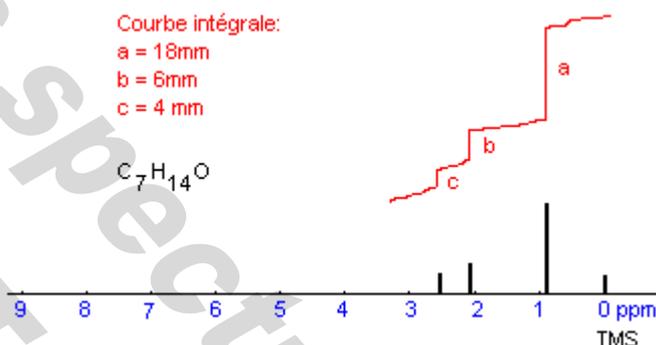
- S'il n'y a pas de courbe d'intégration, on trouve parfois, au dessus du signal un chiffre qui est égal ou proportionnel au nombre de protons correspondant au signal.
- Si le produit analysé est un acide carboxylique la résonance est obtenue pour un déplacement chimique $10 < d < 13$. Si les spectres ne sont gradués que jusqu'à 10 ppm, on effectue un changement d'échelle ("offset"). Ce changement d'échelle est, en général, donné en Hz et il faut le recalculer en ppm d'après la formule $(10^6 \cdot D_n / n_0)$; D_n est le décalage offset affiché. A cette valeur de d on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel d .
- Les intensités relatives des pics constituant des multiplets sont entre elles comme les coefficients du polynôme $(a+b)^n$ avec n représentant le nombre de protons voisins:
 - n = 1 doublet 1:1
 - n = 2 triplet 1:2:1
 - n = 3 quadruplet 1:3:3:1
 - n = 4 quintuplé 1:4:6:4:1

Attention! la multiplicité des pics ne dépend pas du nombre de protons qui résonnent, mais de ceux de leurs voisins.

Exemples :

- Exemple:

On considère une molécule de formule brute $C_7H_{14}O$.



- Spectre RMN:

courbe intégrale:

La somme des hauteurs des "marches" $a+b+c$ donne 28mm qui correspondent à 14H (déduit de la formule brute) soit $14/28 = 0,5H$ par mm.

On en déduit que

a correspond à $18 \times 0,5 = 9H$

b correspond à $6 \times 0,5 = 3H$

c correspond à $4 \times 0,5 = 2H$

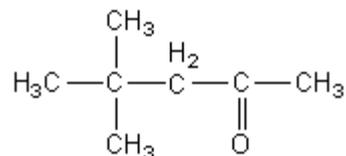
signaux RMN:

Les 9 protons qui résonnent à 0,9 ppm correspondent à 3 $-CH_3$ ayant le même environnement chimique loin de la fonction cétone.

Les 3 protons qui résonnent à 2,1 ppm correspondent à 1 $-CH_3$ voisin de la fonction cétone.

Les 2 protons qui résonnent à 2,6 ppm correspondent à 1 $-CH_2$ voisin de la fonction cétone.

Conclusion: En regroupant ces renseignements on trouve que la molécule de formule brute $C_7H_{14}O$ a comme formule semi-développée:



c'est la 4,4-diméthylpentan-2-one.